

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/05921 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C11D 3/37

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01689

(22) Date de dépôt international: 19 juin 2000 (19.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:

99/09183 15 juillet 1999 (15.07.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408  
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AUBAY,  
Eric [FR/FR]; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie  
(FR). YEUNG, Dominic [CA/CA]; 3661 Golden Orchard  
Drive, Mississauga, Ontario L4Y 3J2 (CA).

(74) Mandataire: WATREMEZ, Catherine; Rhodia Ser-  
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul  
Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

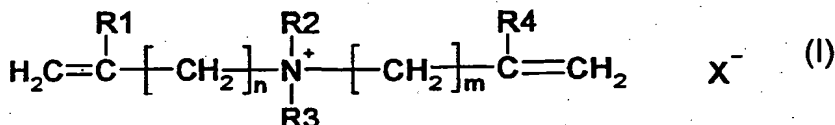
Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF AN AMPHOTERIC POLYMER FOR TREATING A HARD SURFACE

(54) Titre: UTILISATION D'UN POLYMERE AMPHOTERE POUR TRAITER UNE SURFACE DURE



(57) Abstract: The invention concerns a the use of a water soluble or water dispersible copolymer comprising, in the form of poly-  
merised units: (a) at least a monomer compound of general formula (I); (b) at least a hydrophilic monomer bearing a function with  
acid character copolymerisable with (a) and capable of being ionised in the medium where it is to be used; (c) optionally an ethyleni-  
cally unsaturated hydrophilic monomer compound of neutral charge bearing one or several hydrophilic groups, copolymerisable with  
(a) and (b), the a/b molar ratio ranging between 60/40 and 5/95, to provide a hard surface with hydrophilic treatment.

(57) Abrégé: Cette invention concerne l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme  
d'unités polymérisées: (a) au moins un composé monomère de formule générale (I); (b) au moins un monomère hydrophile portant  
une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application; (c) éventuellement au  
moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles,  
copolymérisable avec (a) et (b), le rapport molaire a/b étant compris entre 60/40 et 5/95, pour conférer à une surface dure des pro-  
priétés d'hydrophilisation.

WO 01/05921 A1

## UTILISATION D'UN POLYMERE AMPHOTERE POUR TRAITER UNE SURFACE DURE

La présente invention concerne le nettoyage de surfaces dures  
5 industrielles domestiques ou de collectivité, notamment de type céramique,  
carrelage ou vitre, visant à conférer à celles-ci des propriétés hydrophiles.

L'invention a plus particulièrement pour objet l'utilisation de  
polymères présentant à la fois des propriétés d'interaction avec la surface dure  
et des propriétés hydrophiles pour conférer à celle-ci des propriétés  
10 d'hydrophilisation rémanentes de manière à éviter la présence ultérieure de  
traces dues en particulier au séchage des gouttes d'eau déposées sur ladite  
surface.

Les formulations détergentes commerciales permettent de  
nettoyer efficacement les surfaces dures industrielles, domestiques ou de  
15 collectivité. Elles sont généralement constituées d'une solution aqueuse de  
tensioactifs, notamment de tensioactifs non ioniques et anioniques, d'alcool(s)  
pour faciliter le séchage, et éventuellement d'agents séquestrants et de bases  
pour ajuster le pH. Un défaut important de ces formulations détergentes est  
que le contact ultérieur de la surface dure avec de l'eau peut conduire lors du  
20 séchage à la présence de traces. Ce contact avec l'eau après application de  
détergent peut provenir par exemple de l'eau de pluie dans le cas de vitres, de  
l'eau du réseau sur un carrelage de salle de bain, ou de l'eau de rinçage  
lorsque le nettoyage exige un rinçage. Elles peuvent également provenir du  
séchage de la vaisselle à l'air libre dans le cas de formules détergentes pour  
25 nettoyer la vaisselle à la main, ou du séchage de la vaisselle en machine  
automatique lorsqu'il s'agit de détergent pour machine lave-vaisselle. Dans le  
cas du nettoyage de la vaisselle en machine automatique, ladite formule peut  
soit être utilisée dans le cycle de nettoyage (formule détergente) soit lors du  
rinçage (liquide de rinçage).

30 La présence de traces ou taches laissées sur les surfaces dures  
par l'eau venant au contact de celles-ci est due au phénomène de contraction  
des gouttes d'eau au contact de la surface dure qui, lors du séchage ultérieur,

laissent sur la surface des traces reproduisant les formes et dimensions originales des gouttes.

Jusqu'à présent, il n'existe pas de solution satisfaisante à ce problème.

5 Pour résoudre le problème posé par la rétractation et le séchage des gouttes d'eau, la solution consiste à augmenter l'hydrophilie de la surface afin d'obtenir un angle de contact le plus faible possible entre la surface dure à traiter et la goutte d'eau.

10 Les travaux des inventeurs ayant conduit à la présente invention ont permis de déterminer que ce problème pouvait être résolu de manière efficace et durable en incorporant dans les compositions nettoyantes classiques de surfaces dures, un composé polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable ayant à la fois une fonction d'interaction avec la surface à traiter et une fonction conférant à cette surface un caractère hydrophile.

15 EP 522 756 décrit des terpolymères ampholytes comprenant en tant qu'unités polymères :

- un monomère cationique notamment le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC pour diallyldiméthylammonium chloride) ;
- un monomère anionique, notamment l'acide acrylique ;
- 20 - un monomère non ionique, notamment l'acrylamide.

25 Ces terpolymères possèdent des propriétés d'hydratation et de protection de la peau et des ongles et sont proposés dans des compositions destinées à être appliquées sur la peau telles que après rasage, écrans solaires, lotions pour les mains, savons liquides, produits pour le bain, mousses à raser. Le document décrit en outre une composition pour le lavage de la vaisselle à la main, cette composition étant particulièrement adaptée à la protection et l'hydratation de la peau.

30 WO 97/22 640 décrit des dispersions aqueuses de polymères possédant des propriétés tensioactives et plus particulièrement des propriétés moussantes.

Les polymères sont préparés par polymérisation de monomères vinyliques (a) possédant au moins un atome d'azote quaternaire avec des monomères vinyliques (b) ayant au moins un groupe amide et des monomères

vinyliques (c) ayant à la fois des groupes hydrophiles et hydrophobes, de façon à conférer au terpolymère des propriétés détergentes.

Comme monomères (a), est cité notamment le DADMAC.

Comme monomères (b), est cité notamment le (méth)acrylamide.

Les monomères (c) sont des dérivés polyéthoxylés et polypropoxylés d'acide carboxylique, tel que l'acide acrylique.

EP 835 925 décrit une composition détergente pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique comprenant une enzyme lipolytique et un copolymère obtenu par polymérisation de 50 à 99 % en moles d'unités monomères anioniques, notamment de l'acide acrylique, avec 1 à 50 % en moles de monomères cationiques, notamment le DADMAC et 0 à 25 % en moles d'un monomère anionique, cationique, amphotère, non ionique ou d'un mélange de ceux-ci, notamment des esters d'acide acrylique.

La combinaison de l'enzyme lipolytique avec le polymère évite le dépôt de savon calcaire sur la vaisselle sans avoir d'effet néfaste sur l'action d'élimination de graisses par les lipases.

Il a été proposé (JP 09169995-A-) d'utiliser dans les compositions pour le traitement contre les salissures des cuvettes de toilettes, un polymère cationique permettant d'augmenter l'hydrophilie de la surface à traiter. Sont cités comme exemples de polymère cationique, les homopolymères de DADMAC et les copolymères de DADMAC et d'acrylamide, ainsi que les copolymères de DADMAC et d'acide acrylique ; les polymères cités comme préférentiels, sont les copolymères de DADMAC et d'acide acrylique présentant un rapport pondéral DADMAC/acide acrylique de 8/2 et tout préférentiellement les homopolymères de DADMAC.

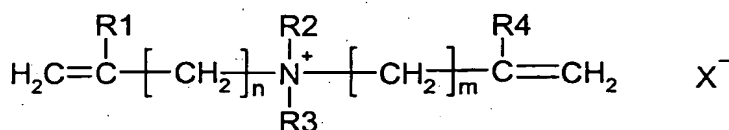
La Demanderesse a trouvé que, contrairement à ce que suggère ce document, une hydrophilie permanente de la surface traitée nettement supérieure est constatée lorsque des taux plus importants de monomère anionique sont présents.

Les travaux des inventeurs ayant conduit à la présente invention ont permis de déterminer que des copolymères obtenus par copolymérisation

de monomères présentant une fonction ammonium quaternaire et deux groupes à insaturation éthyléniques avec des monomères présentant un groupement susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application pour former des unités anioniques, présentant un rapport des premiers monomères aux seconds monomères situé dans une plage donnée, permettaient de conférer à des surfaces dures des propriétés d'hydrophilisation remarquables.

Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié ;

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, hydroxyalkyle, ou aminoalkyle dans lesquelles le groupe alkyle est une chaîne en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifiée, de préférence un groupe méthyle ;

- n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 3 ;

- X identiques ou différents représentent des contre-ions compatibles avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application,

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b),

dans lequel le rapport molaire a/b est compris entre 60/40 et 5/95,

pour conférer à une surface dure des propriétés d'hydrophilisation.

De manière préférée,

- $R_1$  représente hydrogène,
- $R_2$  représente méthyle,
- $R_3$  représente méthyle,
- $R_4$  représente hydrogène, et
- m et n sont égaux à 1.

L'ion  $X^-$  est avantageusement choisi parmi halogène sulfate, hydrosulfate, phosphate, citrate, forméate et acétate.

Le monomère (a) confère au copolymère des caractéristiques d'interaction avec la surface à traiter, permettant notamment un ancrage du copolymère sur cette surface.

Le monomère (b) et éventuellement le monomère (c) confèrent au copolymère des caractéristiques hydrophiles qui, après ancrage du copolymère sur la surface à traiter se transmettent à celle-ci.

Cette propriété d'hydrophilisation de la surface permet de plus de réduire la formation de buée sur la surface ; ce bénéfice peut être exploité notamment dans les formules de nettoyage pour les vitres et les miroirs, en particulier en salles de bain.

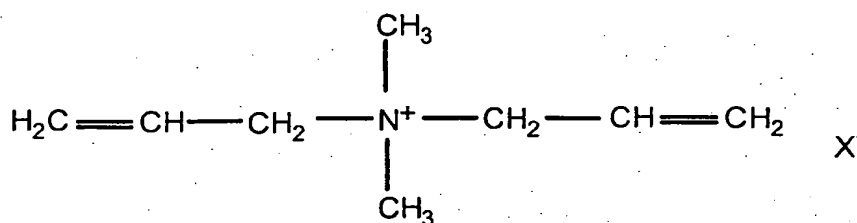
Le copolymère selon l'invention présente avantageusement une masse moléculaire d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 ; elle peut aller jusqu'à 20 000 000, avantageusement jusqu'à 10 000 000.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse moléculaire, il s'agira de la masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol.

Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité intrinsèque dans une solution 1N de  $\text{NaNO}_3$  à 30°C.

Le copolymère est de préférence statistique.

De façon préférentielle, le monomère (a) a la structure suivante :



X<sup>-</sup> étant est tel que défini précédemment.

Un monomère particulièrement préféré est celui de formule ci-dessus dans laquelle X<sup>-</sup> représente Cl<sup>-</sup>, dénommé DADMAC.

Les monomères (b) sont avantageusement des acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques ou phosphoriques en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> à insaturation monoéthylénique hydrosolubles, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles.

Parmi les monomères (b) préférés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α-éthacrylique, l'acide β,β-diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, l'acrylate de sulfopropyle, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acrylate de phosphoéthyle, l'acrylate de phosphonoéthyle, l'acrylate de phosphopropyle, l'acrylate de phosphonopropyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, le méthacrylate de phosphonoéthyle, le méthacrylate de phosphopropyle, le méthacrylate de phosphonopropyle, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

Parmi les monomères (c), on peut citer l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide

méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

Le taux de monomères (a) est avantageusement compris entre 5 et 60 %, de préférence 20 à 50 % molaire.

Le taux de monomères (b) est avantageusement compris entre 10 et 95 %, de préférence 20 à 80 % molaire.

Le taux de monomères (c) est avantageusement compris entre 0 et 50 %, de préférence 5 à 30 % molaire.

Le rapport molaire a/b est de préférence compris entre 50/50 et 10/90.

Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus selon les techniques connues de préparation des copolymères, notamment par polymérisation par voie radicalaire des monomères de départ éthyléniquement insaturés qui sont des composés connus ou pouvant être facilement obtenus par l'homme du métier en mettant en oeuvre des procédés de synthèse classique de chimie organique.

La polymérisation radicalaire est de préférence conduite dans un environnement exempt d'oxygène, par exemple en présence d'un gaz inerte (hélium, argon, etc) ou d'azote. La réaction est effectuée dans un solvant inerte, de préférence le méthanol ou l'éthanol, et de façon plus préférée dans l'eau.

La polymérisation est initiée par addition d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs utilisés sont les initiateurs de radicaux libres habituellement utilisés dans la technique. Des exemples comprennent les peresters organiques (t-butylperoxypivalate, t-amylperoxypivalate, t-butylperoxy- $\alpha$ -éthylhexanoate, etc) ; des composés organiques de type azo, par exemple le chlorhydrate d'azo-bis-amidino-propane, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis-2,4-diméthylvaléronitrile, etc) ; les peroxydes inorganiques et organiques, par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzyle et le peroxyde de butyle, etc ; des systèmes d'initiateurs redox, par exemple ceux comprenant des agents oxydants, tels que les persulfates

(notamment les persulfates d'ammonium ou de métaux alcalins, etc) ; les chlorates et les bromates (y compris les chlorates et/ou les bromates inorganiques ou organiques) ; les agents réducteurs tels que les sulfites et bisulfites (y compris les sulfites ou bisulfites inorganiques et/ou organiques) ;  
5 l'acide oxalique et l'acide ascorbique ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs de ces composés.

Les initiateurs préférés sont des initiateurs solubles dans l'eau. On préfère en particulier le persulfate de sodium et le chlorhydrate d'azo-bis-amidinopropane.

10 En variante, la polymérisation peut être initiée par irradiation à l'aide de lumière ultra-violette. La quantité d'initiateurs utilisés est en général, une quantité suffisante pour réaliser l'initiation de la polymérisation. De préférence, les initiateurs sont présents en une quantité allant de 0,001 à environ 10 % en poids par rapport au poids total des monomères, et de  
15 préférence sont compris en une quantité inférieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères, une quantité préférée étant située dans la plage de 0,005 à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères. L'initiateur est ajouté au mélange de polymérisation, soit de manière continue soit de manière discontinue.

20 Lorsque l'on veut obtenir des copolymères de masse moléculaire élevée, il est souhaitable de rajouter de l'initiateur frais pendant la réaction de polymérisation. L'addition graduelle ou discontinue permet également une polymérisation plus efficace et un temps de réaction moins long. La polymérisation est réalisée dans des conditions réactionnelles efficaces pour  
25 polymériser les monomères (a), les monomères (b) et éventuellement les monomères (c) en atmosphère exempte d'oxygène. De préférence, la réaction est conduite à une température allant d'environ 30° à environ 100° et de préférence entre 60° et 90°C. L'atmosphère exempte d'oxygène est maintenue pendant toute la durée de la réaction, par exemple par maintien d'une purge  
30 d'azote tout au long de la réaction.

Les copolymères suivants sont tout particulièrement préférés :

- copolymère DADMAC/acide acrylique/acrylamide ;

- copolymère DADMAC/acide maléique ;
- copolymère DADMAC/acide sulfonique ;

le rapport molaire DADMAC/monomère acide étant compris entre 60/40 et 5/95, de préférence entre 50/50 et 10/90.

5 Les copolymères de l'invention sont utiles pour conférer à des surfaces sur lesquelles il sont appliqués des propriétés d'hydrophilisation, en particulier pour conférer à des surfaces des propriétés anti-taches ou anti-traces rémanentes, ainsi que des propriétés anti-buée.

10 Par "propriétés anti-traces ou anti-taches rémanentes", on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après des contacts ultérieurs avec de l'eau, qu'il s'agisse d'eau de pluie, d'eau du réseau de distribution ou de l'eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage.

15 Les copolymères décrits ci-dessus sont particulièrement intéressants dans des compositions nettoyantes pour surfaces dures.

La composition nettoyante selon l'invention destinée à traiter les surfaces dures comprend au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus à une teneur comprise entre 0,001 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, suivant la concentration en ingrédients actifs de celle-ci.

20 Les copolymères de l'invention sont destinés à être incorporés dans des compositions pour le nettoyage de la vaisselle en lave-vaisselle ou à la main, des vitres, des céramiques telles que salles de bain, lavabos, des carrosseries automobiles, des parois des douches, des cuvettes de toilettes, des plaques vitro-céramiques.

25 La composition selon l'invention comprend généralement au moins un tensioactif. Celui-ci est avantageusement anionique et/ou non ionique. Il peut également être cationique, amphotère ou zwitterionique.

30 Parmi les tensioactifs anioniques, on peut citer en particulier les savons tels que les sels d'acide gras en  $C_8$ - $C_{24}$ , par exemple les sels des acides gras dérivés du coprah et du suif ; les alkylbenzènesulfonates, notamment les alkyl-benzènesulfonates d'alkyle linéaire en  $C_8$ - $C_{13}$ , dans lesquels le groupe alkyle comprend de 10 à 16 atomes de carbone, les alcool-

sulfates, les alcool-sulfates éthoxylés, les hydroxyalkylsulfonates ; les alkyl-sulfates et sulfonates, notamment en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, les monoglycérides-sulfates, et les condensats de chlorure d'acides gras avec des hydroxyalkylsulfonates.

Des agents tensioactifs anioniques avantageux sont notamment :

- les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8-20</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;

- les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

- les alkylamides sulfates de formule  $RCONHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

5                   - les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par la société RHODIA.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques, on peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène, notamment d'oxyde d'éthylène  
10 avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne; les dialkylsulfoxydes; les copolymères séquencés de  
15 polyoxyéthylène et de polyoxypropylène; les esters de sorbitane polyalkoxylés; les esters gras de sorbitane, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

20                   On peut citer tout notamment

· les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;

25                   · les glucosamides, glucamides, glycérolamides;

· les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène). A titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7,  
30 NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., les RHODASURF IDO60, RHODASURF LA90, RHODASURF IT070 commercialisés par la société RHODIA.

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl  $C_{10}-C_{18}$  diméthylamines, les oxydes d'alkoxy  $C_8-C_{22}$  éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en  $C_8-C_{20}$  ;

5 . les acides gras éthoxylés ;

. les amines éthoxylées

Des agents tensioactifs cationiques sont notamment des sels d'alkylammonium de formule



10 .  $X^-$  représente un ion halogène,  $CH_3SO_4^-$  ou  $C_2H_5SO_4^-$

.  $R^1$  et  $R^2$  sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en  $C_1-C_{20}$ , un radical aryl ou benzyl

15 .  $R^3$  et  $R^4$  sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en  $C_1-C_{20}$ , un radical aryl ou benzyl ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou de propylène  $(CH_2CH_2O)_x-(CH_2CHCH_3O)_y-H$ , où  $x$  et  $y$  vont de 0 à 30 et ne sont jamais nuls ensemble,

comme le bromure de cétyltriméthylammonium, le RHODQUAT® TFR commercialisé par la société RHODIA.

20 Des exemples d'agents tensioactifs zwitterioniques comprennent les dérivés d'ammoniums quaternaires aliphatiques, notamment le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecylammonio)propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecyl-ammonio) 2-hydroxypropane 1-sulfonate.

25 Des exemples d'agents tensioactifs amphotères comprennent les bétaines, les sulfobétaines et les carboxylates et sulfonates d'acides gras et d'imidazole.

On préfère les tensioactifs suivants :

30 . les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyl diméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropyldiméthylsulfobétaines comme le MIRATAINE CBS commercialisé par la société RHODIA, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;

. les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone

. les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHODIA, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par BEROL NOBEL

Des exemples supplémentaires de tensioactifs appropriés sont des composés généralement utilisés en tant qu'agents tensioactifs désignés dans les manuels bien connus "Surface Active Agents", volume I par Schwartz et Perry et "Surface Active Agents and Detergents", volume II par Schwartz, Perry et Berch.

Les agents tensioactifs peuvent être présent à raison de 0,005 à 60 %, notamment de 0,5 à 40% en poids en fonction de la nature du ou des agent(s) tensioactif(s) et de la destination de la composition nettoyante.

Avantageusement, le rapport pondéral copolymère de formule générale I, agent tensioactif, est compris entre 1/2 et 1/100, avantageusement 1/5 et 1/50.

Dans ce qui suit, sauf indications contraires, les proportions sont indiquées en poids.

Parmi les additifs autres usuels entrant dans la formulation des compositions détergentes, on peut citer :

\* notamment pour le lavage en machine à laver la vaisselle

- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) organiques du type :

. phosphonates organiques comme ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO, (à raison de 0 à 2 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que

. éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates

. acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique,

acide diéthylènetriamine pentaacétique, éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates comme le NERVANAID NTA Na<sub>3</sub> commercialisé par la société RHODIA, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates ), (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);

. sels d'acides alkyl C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> succiniques

. esters polyacétals carboxyliques

. sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques

. acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);

- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :

. polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HPA3,5 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. pyrophosphates de métaux alcalins

. zéolites ;

. silicates (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, comme le NABION 15 commercialisé par la société RHODIA (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

(la quantité totale de "builders", organiques et/ou minéraux, pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, (à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- des agents auxiliaires de nettoyage du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique (à raison de 0 à 10 %, du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche;

- d'autres additifs divers comme des agents influant sur le pH de la composition détergente, notamment des additifs alcalinisants solubles dans le milieu lessiviel (phosphates de métaux alcalins, carbonates, perborates, hydroxydes ou des additifs acidifiants solubles dans le milieu lessiviel (acides carboxyliques ou polycarboxyliques, bicarbonates et sesquicarbonates de métaux alcalins, acides phosphoriques et polyphosphoriques, acides sulfoniques, etc) ; ou des enzymes ou des parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ;

\* notamment pour le lavage à la main de la vaisselle

- des polymères cationiques synthétiques comme le MIRAPOL A550®, le MIRAPOL A15® commercialisés par RHODIA, le MERQUAT 550® commercialisé par CALGON..

- des polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxyméthylguar, carboxyméthylhydroxypropyl-guar...)

- des agents hydrotropes, comme les alcools courts en  $C_2$ - $C_8$ , en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylène-glycol, ...
- des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S<sup>®</sup>, JAGUAR C162<sup>®</sup>, HICARE 1000<sup>®</sup> commercialisés par la société RHODIA,

Les compositions selon l'invention peuvent être diluées (dans l'eau) de 1 à 10 000 fois, de préférence de 1 à 1 000 fois avant emploi.

La composition nettoyante selon l'invention est appliquée sur la surface à traiter en une quantité telle qu'elle autorise après rinçage le cas échéant, et après séchage un dépôt de copolymère selon l'invention de 0,0001 à 1g/m<sup>2</sup>, de préférence 0,001 à 0,1g/m<sup>2</sup> de surface à traiter.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le copolymère décrit précédemment est utilisé pour le nettoyage de la vaisselle à la main ou en machine automatique pour conférer à la vaisselle des propriétés d'hydrophilisation telles que décrites précédemment. Dans ce dernier cas, ledit copolymère peut être présent, soit dans la formule détergente utilisée dans le cycle de lavage, soit dans le liquide de rinçage.

Des formulations détergentes pour lavage de la vaisselle dans des lave-vaisselle automatiques comprennent avantageusement de 0,1 à 5 %, de préférence 0,2 à 3 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible par rapport au poids total de matière sèche de la composition.

Les compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent également au moins un agent tensioactif, de préférence non ionique en quantité allant de 0,2 à 10% de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition détergente exprimé en matière sèche, le reste étant constitué par des additifs divers et des charges, comme déjà mentionné ci-dessus. Ces formules comprennent généralement 30 à 95 % d'un agent builder, choisi parmi les silicates, les phosphates, les carbonates. Elle comprennent également un système oxydant, introduit à une teneur comprise entre 3 et 25 %.

Des formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique comprennent avantageusement de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de la composition.

Elles comprennent également de 0,5 à 20 %, de préférence 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif, de préférence non ionique ou un mélange de tensioactif non ionique et anionique.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques préférés, on peut citer les agents tensioactifs de type alcoylphénols en  $C_6$ - $C_{12}$  polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques en  $C_8$ - $C_{22}$  polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ....

Elles comprennent en outre de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique.

Elles peuvent également comprendre un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique à raison de 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

L'invention a également pour objet l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition nettoyante pour le lavage de la vaisselle à la main.

Des formulations détergentes préférées de ce type comprennent de 0,1 à 5 parties en poids de copolymère de l'invention pour 100 parties en poids de ladite composition et contiennent de 3 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique, choisi notamment parmi les sulfates d'alcools aliphatiques saturés en  $C_5$ - $C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}$ - $C_{16}$ , éventuellement condensés avec environ 0,5 à 30, de préférence 0,5 à 5, tout particulièrement 0,5 à 3 moles d'oxyde d'éthylène, sous forme acide ou sous forme d'un sel, notamment alcalin (sodium), alcalino-terreux (calcium, magnésium) ...

La présente invention vise plus particulièrement des formulations aqueuses détergentes liquides moussantes pour le lavage à la main de la vaisselle.

Lesdites formulations peuvent en outre contenir d'autres additifs, notamment d'autres agents tensioactifs, tels que :

- . des agents tensioactifs non ioniques tels que les oxydes d'amines, les alkylglucamides, les dérivés oxyalkylénés d'alcools gras, les alkylamides, les alcanolamides, des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

- . des agents bactéricides ou désinfectants non cationiques comme le triclosan

- . des polymères cationiques synthétiques

- . des polymères pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation

- . des agents hydrotropes

- . des agents hydratants ou humectants ou protecteurs de la peau

- . des colorants, des parfums, des conservateurs ...

comme déjà mentionné ci-dessus.

Le copolymère selon l'invention est également utile pour les traitements de vitres. Ce traitement peut être effectué par les diverses techniques connues. On peut citer en particulier les techniques de nettoyage de vitres par pulvérisation d'un jet d'eau à l'aide d'appareils de type Karcher®.

La quantité de polymère introduite sera généralement telle que, lors de l'utilisation de la composition de nettoyage, après dilution éventuelle, la concentration soit comprise entre 0,001 g/l et 2 g/l, de préférence de 0,005 g/l et 0,5 g/l.

La composition de nettoyage des vitres selon l'invention comprend :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini précédemment ;

- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique (par exemple un amine oxyde) et/ou anionique ; et

- le reste étant formé d'eau et/ou d'additifs divers usuels dans le domaine.

Les formulations nettoyantes pour vitres comprenant ledit polymère peuvent également contenir :

- de 0 à 10%, avantageusement de 0,5 à 5 % de tensioactif amphotère,

- de 0 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15 % de solvant tels que des alcools, et

le reste étant constitué par de l'eau et des additifs usuels (parfums notamment).

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation d'un polymère tel que défini ci-dessus pour le nettoyage externe, notamment de la carrosserie, des véhicules automobiles.

Dans ce cas également, le copolymère selon l'invention peut être présent soit dans une formule détergente utilisée pour l'opération de lavage, soit dans un produit de rinçage.

La composition nettoyante pour véhicules automobiles comprend avantageusement de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention par rapport au poids total de ladite composition ainsi que :

- des agents tensioactifs non ioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation),

- des agents tensioactifs amphotères et/ou zwitterioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation)

- des agents tensioactifs cationiques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);

- des agents tensioactifs anioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);

- des adjuvants de détergence ("builders") organiques ou minéraux

- . des agents hydrotropes
- . des charges, des agents régulant le pH ...

La quantité minimum d'agent tensioactif présent dans de type de composition peut être d'au moins 1% de la formulation)

5

Le copolymère de l'invention est aussi particulièrement adapté pour le nettoyage de surfaces dures autres que celles décrites ci-dessus, notamment de céramiques (carrelage, baignoires, lavabos, etc...).

Dans ce cas, la formulation nettoyante comprend  
10 avantageusement de 0,02 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite composition ainsi qu'au moins un agent tensioactif.

Comme agents tensioactifs, on préfère les agents tensioactifs non ioniques, notamment les composés produits par condensation de groupes oxyde d'alkylène tels que décrits précédemment qui sont de nature hydrophile  
15 avec un composé organique hydrophobe qui peut être de nature aliphatique ou alkyl-aromatique.

La longueur de la chaîne hydrophile ou du radical polyoxyalkylène condensée avec un groupe hydrophobe quelconque peut être facilement réglée pour obtenir un composé soluble dans l'eau ayant le degré souhaité d'équilibre  
20 hydrophile/hydrophobe (HBL).

La quantité d'agents tensioactifs non ioniques dans la composition de l'invention est généralement de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0 à 20 % en poids.

Un tensioactif anionique peut éventuellement être présent en  
25 quantité de 0 à 30%, avantageusement 0 à 20% en poids.

Il est également possible mais non obligatoire d'ajouter des détergents amphotères, cationiques ou zwitterioniques dans la composition de la présente invention pour le nettoyage de surfaces dures.

La quantité totale de composés tensioactifs employée dans ce  
30 type de composition est généralement comprise entre 1,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % en poids, et plus particulièrement entre 10 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peut également contenir d'autres ingrédients minoritaires qui sont des additifs de nettoyage.

Par exemple, la composition peut contenir des adjuvants de  
5 détergence ("builders") organiques ou minéraux tels que mentionnés précédemment.

En général, l'adjuvant de détergence est employé en une quantité comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Un autre ingrédient facultatif des compositions de nettoyage de surfaces dures de l'invention est un agent de régulation de la mousse, qui peut être employé dans les compositions ayant une tendance à produire de la mousse en excès lors de leur utilisation. Un exemple de ces matériaux sont les savons. Les savons sont des sels d'acides gras et comprennent les savons de  
15 métaux alcalins, notamment les sels de sodium, potassium, ammonium et d'alcanol ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ de 8 à 24 atomes de carbone, et de préférence d'environ 10 à environ 20 atomes de carbone. Particulièrement utiles sont les sels de mono-, di- et triéthanolamine de sodium et de potassium ou de mélanges d'acides gras dérivés de l'huile de  
20 coprah et d'huile de noix broyée. La quantité de savon peut être d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Des exemples supplémentaires de matériaux de régulation de la mousse sont les solvants organiques, la silice hydrophobe, l'huile de silicone et les hydrocarbures.

25 Les compositions de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peuvent également contenir outre les ingrédients ci-dessus mentionnés, d'autres ingrédients facultatifs tels que des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanteurs optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles,  
30 des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums et des opacifiants ou perlescents.

Le polymère de l'invention peut également être mis en œuvre pour le nettoyage des cuvettes des toilettes.

Une composition particulièrement appropriée à cet effet comprend de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention:

La composition pour le nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention comprend également un nettoyant acide qui peut consister en un acide minéral tel que l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou un acide organique, notamment l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, des sels d'acides tels que le bisulfate de sodium et des mélanges de ceux-ci.

La quantité d'ingrédients acides est de préférence comprise entre 0,1 à environ 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La quantité préférée dépend du type du nettoyant acide utilisé : par exemple avec l'acide sulfamique. Elle est comprise entre environ 0,2 et environ 1%, avec l'acide chlorhydrique entre environ 1 et environ 5 %, avec l'acide citrique entre environ 2 et environ 10 %, avec l'acide formique, entre environ 5 et environ 15 % et avec l'acide phosphorique, entre environ 5 et environ 30 % en poids.

La quantité d'agent acide est généralement telle que le pH final de la composition est d'environ 0,5 à environ 4, de préférence 1 à 3.

La composition nettoyante pour cuvettes de toilettes comprend également de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif de manière à contribuer à l'enlèvement de salissures ou de façon à fournir des caractéristiques de moussage ou de mouillage ou encore pour augmenter l'efficacité nettoyante de la composition. L'agent tensioactif est de préférence un agent tensioactif anionique ou non ionique.

Des tensioactifs cationiques peuvent également être ajoutés à la composition de nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention pour

apporter des propriétés germicides. L'homme du métier verra que des agents tensioactifs amphotères peuvent également être utilisés. Des mélanges de tensioactifs variés peuvent être employés si on le souhaite.

La composition de nettoyage de cuvettes de toilettes selon l'invention peut également comprendre un épaississant de type gomme, notamment une gomme xanthane introduite à une concentration de 0,1 à 3 % ainsi qu'un ou plusieurs des ingrédients minoritaires suivants : un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes dans le produit, un colorant, un parfum, et/ou un abrasif.

Le polymère selon l'invention convient également au rinçage des parois des douches.

Les compositions aqueuses de rinçage des parois des douches comprennent de 0,02 % à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % du copolymère de l'invention.

Les autres composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un agent tensioactif présent en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids et éventuellement un agent chélatant de métaux présent en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids.

Les agents chélatants de métaux préférés sont l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et ses analogues.

Les compositions aqueuses de rinçage pour douches contiennent avantageusement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur en proportion majoritaire et des additifs en proportion minoritaire (entre environ 0,1 et environ 5 % en poids, plus avantageusement entre environ 0,5 % et environ 3 % en poids, et encore plus préférentiellement entre environ 1 % et environ 2 % en poids).

Certains agents tensioactifs utilisables dans ce type d'application sont décrits dans les brevets US 5,536,452 et 5,587,022 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

Des tensioactifs préférés sont des esters gras polyéthoxylés, par exemple des mono-oléates de sorbitane polyéthoxylés et de l'huile de ricin

polyéthoxylée. Des exemples particuliers de tels agents tensioactifs sont les produits de condensation de 20 moles d'oxyde d'éthylène et de mono-oléate de sorbitane (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS PSMO-20® avec une HLB de 15,0) et de 30 ou 40 moles d'oxyde d'éthylène et d'huile de ricin (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS EL-620 ® (HLB de 12,0) et EL-719® (HLB de 13,6) respectivement). Le degré d'éthoxylation est de préférence suffisant pour obtenir un tensioactif ayant une HLB supérieure à 13. D'autres tensioactifs tels que des alkylpolyglucosides sont également bien adaptés à ces compositions.

Le polymère selon l'invention peut également être mis en oeuvre pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques.

Avantageusement, les formulations pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques de l'invention comprennent :

- 0,05 à 5 % en poids du copolymère de l'invention ;
- 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant tel qu'une gomme xanthane ;
- 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif tel que le carbonate de calcium ou la silice ;
- 0 à 7 % en poids d'un glycol tel que le butyldiglycol ;
- 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ;
- 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et
- éventuellement des agents d'alcalinisation ou des séquestrants.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini ci-dessus pour le nettoyage d'une surface dure, notamment pour conférer à une surface dure, des propriétés d'hydrophilisation.

Les propriétés d'hydrophilisation conférées par le copolymère de l'invention sont notamment des propriétés " anti-écoulement", "anti-buée" et des propriétés "anti-taches" et/ou "anti-traces".

L'invention a en outre pour objet, l'utilisation, dans une composition liquide nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable de l'invention, comme agent permettant de diminuer la vitesse de séchage de la surface sur laquelle a été appliquée ladite composition liquide.

Elle a de même pour objet un procédé pour améliorer l'hydrophilie d'une surface dure, par traitement de ladite surface à l'aide d'une composition nettoyante comprenant au moins un copolymère de l'invention.

Elle a également pour objet un procédé pour améliorer la vitesse de séchage d'une surface dure après nettoyage de celle-ci à l'aide d'une composition de nettoyage, par incorporation dans ladite composition d'au moins un copolymère de l'invention.

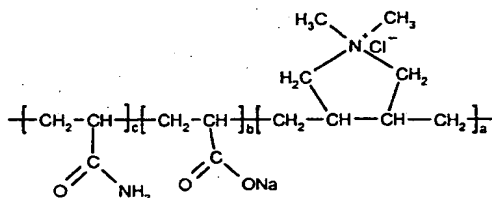
Les exemples ci-après sont destinés à illustrer l'invention.

**Exemples 1 à 3 et exemples comparatifs 4 à 6 :**

5

Préparation de copolymères de l'invention.

Comme précédemment, on prépare des copolymères de formule suivante :



10

| Référence         | rapport a/b | rapport c/b/a |
|-------------------|-------------|---------------|
| Polymère 1        | 50/50       | 2/4/4         |
| Polymère 2        | 25/75       | 3/3/1         |
| Polymère 3        | 50/50       | 1/1/1         |
| Polymère 4 (comp) | 100/0       | 4/0/6         |
| Polymère 5 (comp) | 80/20       | 0/2/8         |
| Polymère 6 (comp) | 100/0       | 0/0/1         |
| Polymère 7        | 33/66       | 0/2/1         |

15

Les copolymères des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 4 à 6 sont évalués pour leur capacité à conférer des propriétés d'hydrophilisation à une plaque de verre.

**Méthode d'évaluation**

20

On utilise une surface en verre constituée de lames de microscopie de dimension 2,5 x 7,5 cm, préalablement nettoyées à l'éthanol, dont la composition est donnée ci-après :

|    |   |                     |
|----|---|---------------------|
| Si | : | 21-43 % en poids    |
| Ca | : | 2,8-5,8 % en poids  |
| Mg | : | 1,6-3,4 % en poids  |
| Na | : | 6,8-14,2 % en poids |
| Al | : | 0,3-0,7 % en poids  |

Le polymère étudié est solubilisé dans de l'eau déminéralisée contenant 0,5 g/l de tensioactif non ionique Symperonic A7 de BASF, à une concentration de 0,5 ou 0,1 g/l et le pH est ajusté par ajout de soude à pH=9.

La solution de polymère et d'agent tensioactif est déposée sur une lame de verre à l'aide d'un applicateur centrifuge avec :

- dépôt de la solution de polymère et d'agent tensioactif sur la lame de verre ;

- rotation de la lame de verre à 1 500 tr/min pendant 30 secondes.

Une mesure d'angle de contact peut alors être réalisée sur la lame traitée pour obtenir un résultat dit "sans rinçage". Le résultat dit "avec rinçage" nécessite les étapes supplémentaires suivantes :

- immersion de la lame de verre dans de l'eau épurée pendant 15 secondes ;

- séchage de la lame par rotation à l'applicateur rotatif, pendant 30 secondes à 1 500 tr/min.

L'angle de contact entre l'eau et le verre traité est mesuré sur un montage de Ramé-Hart et est exprimé en degrés. Huit à dix mesures sont effectuées par lame de verre. Deux à trois lames de verre sont préparées pour chaque polymère et les résultats correspondent donc à la moyenne de 20 à 30 mesures.

L'angle de contact obtenu sur une lame ayant subi le traitement décrit avec une solution aqueuse (eau déminéralisée) sans polymère donne un angle de contact de 16°.

Les valeurs avant rinçage donnent une information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du polymère. Mais la donnée la plus intéressante correspond à l'angle de contact après rinçage, qui caractérise à la fois l'hydrophilie et la force des interactions polymère/verre. Pour l'application de nettoyage des surfaces dures, une valeur faible de cet angle de contact

avec rinçage est recherchée. Un polymère ayant un angle de contact inférieur à 12° et tout particulièrement à 10° donnera de bonnes performances dans les applications mentionnées ci-dessus.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

5

| Exemple           | Angle de contact<br>0,1 g/l<br>avant rinçage | Angle de contact<br>0,1 g/l<br>après<br>rinçage | Angle de contact<br>0,5 g/l<br>avant rinçage | Angle de contact<br>0,5 g/l<br>après rinçage |
|-------------------|--|---|--|--|
| 1                 | 16,7 ± 1,0                                   | 17 ± 0,8  | 10,8 ± 1,0                                   | 6,8 ± 1,1                                    |
| 2                 | 13 ± 0,6                                     | 12,8 ± 1,1                                      | 7,2 ± 0,8                                    | 6,3 ± 1,0                                    |
| 3                 | 15 ± 0,7                                     | 13,5 ± 0,9                                      | 7,6 ± 0,8                                    | 10,9 ± 0,9                                   |
| 4<br>(comparatif) | 20,9 ± 0,5                                   | 22,9 ± 1,3                                      | 19,7 ± 1,1                                   | 21,4 ± 1,3                                   |
| 5<br>(comparatif) | 19,5 ± 0,8                                   | 20,2 ± 0,5                                      | 20,3 ± 0,8                                   | 21,4 ± 1,2                                   |
| 6<br>(comparatif) | 23,3 ± 1,4                                   | 20,4 ± 2,4                                      | 24,1 ± 1,4                                   | 23, ± 1,2                                    |

10

Ces exemples montrent que les polymères de l'invention apportent une hydrophilisation rémanente des surfaces lorsque le ratio a/b est inférieur à 60/40. Ceci n'est pas le cas des polymères donnés à titre comparatif qui présentent un rapport a/b supérieur à 60/40.

15

#### **EXEMPLES 7 à 9 :**

#### **Formulations nettoyantes pour le nettoyage des vitres**

Le tableau ci-dessous rapporte la composition de trois formulations nettoyantes utilisées pour le nettoyage des vitres :

| Composants                            | Formulations(en poids) |           |           |
|---------------------------------------|------------------------|-----------|-----------|
|                                       | Exemple 7              | Exemple 8 | Exemple 9 |
| Alcool isopropylique                  | 7                      | 7         | 15        |
| Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE)      | 0                      | 0         | 3         |
| Dodécylbenzène sulfonate de sodium    | 0,5                    | 0,5       | 0         |
| Hydroxyde d'ammonium                  | 0,3                    | 0,3       | 0,3       |
| Monométhyléther de di-propylèneglycol | 0,25                   | 0,25      | 0,5       |
| Copolymère exemple n°1                | 0,05                   | 0,5       | 1         |
| Eau                                   | qsp 100                | qsp 100   | qsp 100   |

Les formulations des exemples 7 à 9 sont utilisées telles quelles par pulvérisation à la surface des vitres à nettoyer (6 à 8 pulvérisations, soit 3 à 5 g de formulation par m<sup>2</sup> de surface.

#### **EXEMPLES 10 à 11 :**

**Formulations nettoyantes pour surfaces dures telles que les carrelages, céramiques, lavabos, baignoires.**

Le tableau ci-dessous donne des formulations nettoyantes pour le nettoyage des surfaces dures.

| Composants                       | Formulations(en poids) |                 |
|----------------------------------|------------------------|-----------------|
|                                  | Exemple 10             | Exemple 11      |
| Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE) | 6                      | 8               |
| Alcane (C12) sulfonate de sodium | 3                      | 2               |
| Soude                            | tel que pH=10,4        | tel que pH=10,4 |
| Copolymère exemple n° 2          | 1                      | 0,5             |
| Eau                              | qsp 100                | qsp 100         |

Les formulations des exemples 10 et 11 sont diluées avant utilisation, à raison de 10g de formulation dans 1 litre d'eau.

**EXEMPLE 12 à 15 :****Formule détergente pour lave-vaisselle automatique**

Une formule détergente de base est préparée à partir des  
composés donnés dans le tableau ci-dessous :

| Exemple de formulation   | Exemple<br>12 | Exemple<br>13 | Exemple<br>14 | Exemple<br>15 |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Tripolyphosphate de sodium   | 0             | 0             | 60            | 35            |
| Carbonate de sodium  | 35            | 30            | 0             | 20            |
| Disilicate de sodium   | 20            | 15            | 23            | 10            |
| Citrate de sodium  | 20            | 15            | 0             | 0             |
| Sulfate de sodium  | 0             | 20            | 0             | 19            |
| Polyacrylate de sodium CP5 de BASF                                 | 6             | 5             | 0             | 0             |
| Plurafac LF 403  | 2             | 1             | 2             | 2             |
| Système de blanchiment<br>(perborate, 1 H <sub>2</sub> O + TAED**) | 12            | 10            | 10            | 10            |
| Autres additifs (dont benzotriazole,<br>enzymes, parfum)           | 3             | 3             | 3             | 3             |
| Polymère 7   | 2             | 1             | 2             | 1             |

**EXEMPLES 16 à 18 :****Formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique**

| Formulation   | Exemple 16          | Exemple 17          | Exemple 18          |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Tensioactif non ionique C13-3OP-7OE<br>(alcool gras linéaire OE/OP) | 12                  | 12                  | 12                  |
| Acide citrique  | 3                   | 3                   | 3                   |
| Polymère  | Polymère 1<br>(2 %) | polymère 2<br>(2 %) | polymère 7<br>(2 %) |
| Eau   | qsp à 100           | qsp à 100           | qsp à 100           |

**EXEMPLES 19 et 20 :****Formulation de lavage de la vaisselle à la main**

| Formulation                       | exemple 19          | exemple 20          |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Alkyl sulfonate de sodium (C14)   | 24                  | 12                  |
| Alcool gras éthoxylé C12 – 1,5 EO | 5                   | 3                   |
| Alcool gras éthoxylé C10 - 7OE    | 4                   | 4                   |
| Polymère                          | polymère 1<br>(2 %) | polymère 7<br>(2 %) |
| Eau                               | qsp à 100           | qsp à 100           |

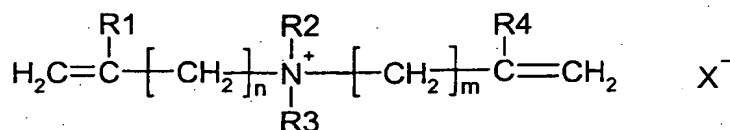
**EXEMPLES 21 et 22 :****Formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures (carrelages, lavabos, baignoires)**

| Formulation                     | exemple 21          | exemple 22          |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| Alkyl sulfonate de sodium (C12) | 24                  | 12                  |
| Alcool gras éthoxylé C12 – 6 EO | 5                   | 3                   |
| Ethanol                         | 4                   | 4                   |
| Polymère                        | polymère 3<br>(2 %) | polymère 1<br>(2 %) |
| Eau                             | qsp à 100           | qsp à 100           |

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable  
comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié ;

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, hydroxyalkyle, ou aminoalkyle dans lesquelles le groupe alkyle est une chaîne en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifiée, de préférence un groupe méthyle ;

- n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 3 ;

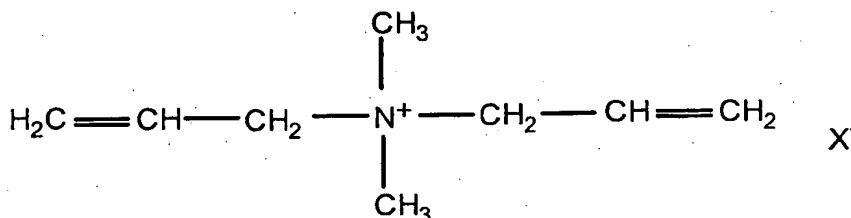
- X identiques ou différents représentent des contre-ions compatibles avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersable du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application,

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b) ;

dans lequel le rapport molaire a/b est compris entre 60/40 et 5/95 ;  
pour conférer à une surface dure des propriétés d'hydrophilisation.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le monomère (a) est représenté par la formule suivante :



X<sup>-</sup> étant tel que défini à la revendication 1, de préférence un chlorure.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle (b) est choisi parmi les acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques et phosphoriques en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> à insaturation monoéthylénique.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (b) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α-éthacrylique, l'acide β,β-diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, l'acrylate de sulfopropyle, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acrylate de phosphoéthyle, l'acrylate de phosphonoéthyle, l'acrylate de phosphopropyle, l'acrylate de phosphonopropyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, le méthacrylate de phosphonoéthyle, le méthacrylate de phosphopropyle, le méthacrylate de phosphonopropyle, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (c) est choisi parmi l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X est choisi parmi les anions d'halogène, notamment de chlore, sulfate, hydrosulfate, phosphate, citrate, formiate et acétate.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable est obtenu par copolymérisation :

- de 5 à 60 %, de préférence 20 à 50 % molaire du monomère (a);
- de 10 à 95 %, de préférence 20 à 80 % molaire du monomère

(b) ;

- de 0 à 50 %, de préférence de 5 à 30 % molaire du monomère

(c).

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire a/b est compris entre 50/50 et 10/90.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse moléculaire du copolymère est d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 et d'au plus 20 000 000, avantageusement d'au plus 10 000 000.

10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit copolymère de formule I représente de 0,001 à 10% du poids total de ladite composition.

5 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le rapport pondéral copolymère de formule I / agent tensioactif est compris entre 1/2 et 1/100, avantageusement entre 1/5 et 1/50.

10 12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 %, avantageusement de 0,2 à 3 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 9, par rapport au poids total de matière sèche de la composition ;

15 - de 0,2 à 10 % , avantageusement de 0,5 à 5 %, en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un agent tensioactif de préférence non ionique et éventuellement

- jusqu'à 95 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche d'adjuvants de détergence ("builders")

20 - jusqu'à 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche d'un agent de blanchiment du type perborate, percarbonate associés ou non à un activateur de blanchiment ;

- jusqu'à 10 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche d'agents auxiliaires de nettoyage ;

25 - jusqu'à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche de charges du type sulfate de sodium ou chlorure de sodium ;

- jusqu'à 25 % d'un système oxydant ;

30 - jusqu'à 10 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche, ou de parfums, colorants, et agents inhibiteurs de corrosion des métaux d'additifs divers, notamment d'agents influant sur le pH de la composition détergente, d'enzymes dans le cas des compositions solides.

13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 9 par rapport au poids total de la composition ;

- de 0,5 à 20 %, de préférence 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif non ionique ou un mélange d'agents tensioactifs non ioniques et anioniques ;

- de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique ;

- de 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition exprimée en matière sèche d'un agent auxiliaire de détergence type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléique ou des homo-polymères d'acide acrylique.

14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le lavage de la vaisselle à la main, caractérisé en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 parties en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable à l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 5 à 80, de préférence de 10 à 50 parties en poids d'au moins un agent tensioactif de préférence anionique

. au moins un agent bactéricide ou désinfectant non cationique;

. au moins un agent polymère cationique synthétique ;

. un polymère utilisé pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses

. un agent hydrotrope ;

. un agent hydratant ou humectant ou un agent de protection de la peau ;

. un colorant, parfum, et un conservateur.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini à l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou anionique ;

- le reste étant formé d'eau, de solvants tels que des alcools et/ou d'additifs divers.

16. Utilisation selon la revendication 15 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant comme agent tensioactif non-ionique un amine oxyde .

17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage externe des véhicules automobiles, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,1 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 par rapport au poids total de ladite composition ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif non-ionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif anionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif amphotère et/ou zwitterionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif cationique ;

la quantité minimum d'agent tensioactif étant d'au moins 1% ;

- de 0 à 50 % , de préférence de 0,1 à 20 % en poids de la formulation d'un adjuvant de détergence ("builder") minéral et/ou organique ;

- éventuellement un agent hydrotrope, des charges, des agents régulant le pH .

18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de céramiques, notamment carrelages, baignoires, et lavabos, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5                   - de 0,02 à 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 ;

                  - de 0 à 30%, de préférence de 0 à 20%, plus particulièrement de 10 à 20% en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence non-ionique

10                  - de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un adjuvant de détergence ("builder") organique ou minéral

                  - éventuellement un agent de régulation de la mousse, notamment un savon de métal alcalin ;

15                  - éventuellement des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanteurs optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des  
20 fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums, des opacifiants des agents perlescents.

19. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage des cuvettes de toilettes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

25                   - de 0,05 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 ;

                  - de 0,1 à 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un nettoyant acide minéral choisi parmi l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou organique choisi  
30 parmi l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci,

ou un sel d'acide, notamment du bisulfate de sodium, et des mélanges de ceux-ci ;

- de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif, de préférence anionique ou non ionique ;

- de 0,1 à 3 % en poids d'un agent épaississant, de préférence d'une gomme, notamment d'une gomme xanthane ;

- des additifs divers notamment un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes, un colorant, un parfum et/ou un abrasif.

20. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le rinçage des parois des douches, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,05 à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 0,5 à 5 % en poids d'un agent tensioactif non ionique, notamment un ester d'acide gras polyéthoxylé ou un alkylpolyglucoside ;

- éventuellement de 0,01 à 5 % en poids d'un agent chélatant des métaux.

21. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,05 à 5 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon la revendication 1 ;

- de 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ;

- de 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant, notamment une gomme xanthane ;

- de 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif, notamment le carbonate de calcium ou la silice ;

- de 0 à 7 % en poids d'un glycol, notamment le butyldiglycol ;

- de 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et éventuellement un agent d'alcalinisation ou un séquestrant.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour en outre diminuer la vitesse de séchage d'une surface sur laquelle le copolymère est appliqué.

5           23. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les propriétés d'hydrophilisation sont choisies parmi les propriétés "anti-écoulement", "anti-buée", et les propriétés "anti-taches" ou "anti-traces" rémanentes.

10           24. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisée en ce que l'on dépose sur la surface à traiter de 0,0001 à 6 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,001 à 2 g/m<sup>2</sup> de surface dudit copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable.

15           25. Utilisation dans une composition liquide nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini aux revendications 1 à 9, comme agent permettant de diminuer la vitesse de séchage de la surface sur laquelle a été appliquée ladite composition liquide.

20           26. Procédé pour améliorer l'hydrophilie d'une surface dure, par traitement de ladite surface à l'aide d'une composition nettoyante comprenant au moins un copolymère tel que défini aux revendications 1 à 9.

25           27. Procédé pour améliorer la vitesse de séchage d'une surface dure après nettoyage de celle-ci à l'aide d'une composition de nettoyage, par incorporation dans ladite composition d'au moins un copolymère tel que défini aux revendications 1 à 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01689

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages               | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 99 05248 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 4 February 1999 (1999-02-04)<br>claims; examples | 1-27                  |
| A          | DE 36 14 336 A (HENKEL KGAA)<br>29 October 1987 (1987-10-29)<br>claims; examples                 | 1-27                  |
| A          | EP 0 467 472 A (COLGATE PALMOLIVE CO)<br>22 January 1992 (1992-01-22)<br>claims; examples        | 1-27                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. onal Application No

PCT/FR 00/01689

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9905248 A                              | 04-02-1999          | US 5981456 A               | 09-11-1999          |
|   |                     | AU 8864298 A               | 16-02-1999          |
|   |                     | EP 0893491 A               | 27-01-1999          |
|   |                     | EP 0998548 A               | 10-05-2000          |
|   |                     | AU 9258498 A               | 29-11-1999          |
|   |                     | WO 9958633 A               | 18-11-1999          |
| DE 3614336 A                              | 29-10-1987          | AT 77403 T                 | 15-07-1992          |
|   |                     | DE 3779816 A               | 23-07-1992          |
|   |                     | EP 0248185 A               | 09-12-1987          |
|   |                     | JP 62260895 A              | 13-11-1987          |
|   |                     | TR 23338 A                 | 14-12-1989          |
|   |                     | US 4784789 A               | 15-11-1988          |
| EP 0467472 A                              | 22-01-1992          | CA 2047085 A               | 17-01-1992          |
|   |                     | GR 91100312 A,B            | 26-08-1992          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem → Internationale No

PCT/FR 00/01689

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C11D3/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents          | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A           | WO 99 05248 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 4 février 1999 (1999-02-04)<br>revendications; exemples | 1-27                          |
| A           | DE 36 14 336 A (HENKEL KGAA)<br>29 octobre 1987 (1987-10-29)<br>revendications; exemples                | 1-27                          |
| A           | EP 0 467 472 A (COLGATE PALMOLIVE CO)<br>22 janvier 1992 (1992-01-22)<br>revendications; exemples       | 1-27                          |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. Je internationale No

PCT/FR 00/01689

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9905248 A                                    | 04-02-1999             | US 5981456 A                            | 09-11-1999             |
|   |                        | AU 8864298 A                            | 16-02-1999             |
|   |                        | EP 0893491 A                            | 27-01-1999             |
|   |                        | EP 0998548 A                            | 10-05-2000             |
|   |                        | AU 9258498 A                            | 29-11-1999             |
|   |                        | WO 9958633 A                            | 18-11-1999             |
| DE 3614336 A                                    | 29-10-1987             | AT 77403 T                              | 15-07-1992             |
|   |                        | DE 3779816 A                            | 23-07-1992             |
|   |                        | EP 0248185 A                            | 09-12-1987             |
|   |                        | JP 62260895 A                           | 13-11-1987             |
|   |                        | TR 23338 A                              | 14-12-1989             |
|   |                        | US 4784789 A                            | 15-11-1988             |
| EP 0467472 A                                    | 22-01-1992             | CA 2047085 A                            | 17-01-1992             |
|   |                        | GR 91100312 A,B                         | 26-08-1992             |